

von der ungefähren Streuungsbreite und der mittleren Orientierung, so dass er den in der angegebenen Weise idealisierten Feinbau durch eine einzige Zahl zu charakterisieren vermag.

Die abgeleiteten Formeln werden auf den Feinbau des Cellophans angewendet, wobei gezeigt wird, dass diesen Blättern von Hydrat-cellulose keine Ringfasertextur mit auch nur annähernd ebener Streuung, sondern eine räumliche Streuung und eine uneinheitliche Anisotropie zukommt.

Pflanzenphysiologisches Institut
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

87. Über eine Umlagerung bei Dehydrierungen in der Pyridinreihe.

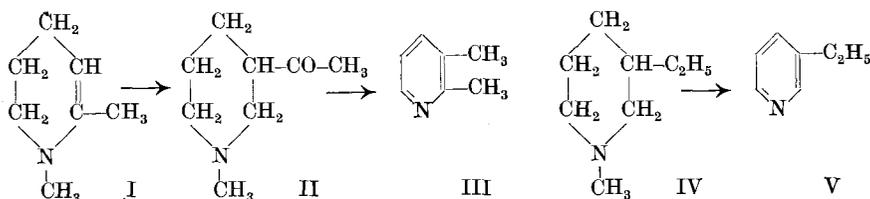
II. Mitteilung¹⁾

von V. Prelog und E. Moor.

(24. III. 43.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ konnten wir zeigen, dass die Dehydrierung des 1,4-Dimethyl-3-acetyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridins, des 1,4-Dimethyl-3-acetyl-piperidins und der beiden diastereomeren 1,4-Dimethyl-4-oxy-3-acetyl-piperidine unter Umlagerung erfolgt, indem sich 2,3,4-Trimethyl-pyridin und nicht das normale Dehydrierungsprodukt, das 4-Methyl-3-äthyl-pyridin (β -Kollidin) bildet. Diese Art von Umlagerung war nur bei den Verbindungen zu beobachten, welche eine Carbonylgruppe in β -Stellung des Piperidinringes enthielten, während sich ähnlich gebaute Verbindungen ohne Carbonyl bei der Dehydrierung normal verhielten.

An einem neuen Beispiel liess sich unsere Vermutung bestätigen, wonach die Umlagerungsreaktion nicht auf die erwähnten Derivate beschränkt ist, sondern allgemein bei der Dehydrierung der 3-Acyl-piperidine zu erwarten ist. Das 1-Methyl-3-acetyl-piperidin II gab durch Dehydrierung mit Selen bei 300° nicht das normale Dehydrierungsprodukt, das 3-Äthyl-pyridin V, sondern lagerte sich glatt in das 2,3-Dimethyl-pyridin III um.



¹⁾ Vgl. V. Prelog, A. Komzak und E. Moor, Helv. 25, 1654 (1942).

Bei dieser Gelegenheit konnten wir nochmals die Konstitution des nach *Lipp* aus 1,2-Dimethyl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridin I und Formaldehyd hergestellten 1-Methyl-3-acetyl-piperidins II bestätigen¹⁾. Durch Reduktion mit Hydrazinhydrat und Natriummethylat nach *Wolff-Kishner* erhielten wir daraus das bekannte 1-Methyl-3-äthyl-piperidin IV²⁾. Dieses ist viel schwieriger durch Selen dehydrierbar als das entsprechende Keton, indem es bei 300° grösstenteils unverändert bleibt. Bei 350° erhielten wir jedoch das normale Dehydrierungsprodukt, das 3-Äthyl-pyridin V.

Experimenteller Teil³⁾.

(Mitarbeitet von *J. Führer*.)

2, 3-Dimethyl-pyridin.

Dehydrierung des 1-Methyl-3-acetyl-piperidins. 1,84 g 1-Methyl-3-acetyl-piperidin⁴⁾ wurden mit 4,6 g Selen im Einschlussrohr 8 Stunden auf 300° erhitzt. Das Dehydrierungsprodukt wurde hierauf mit 30 cm³ verdünnter Salzsäure (1:1) ausgezogen und mit Wasserdampf von den neutralen, übelriechenden Ölen befreit. Die Pyridinbase isolierten wir auf übliche Weise durch Destillation mit Wasserdampf aus alkalischem Medium. Die ersten 75 cm³ des Destillates wurden mit 20 g Kaliumcarbonat gesättigt und die ölige Base erschöpfend mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 0,6 g rohe Pyridinbase zurück, welche mit 1,36 g Pikrinsäure in Methanol gefällt wurden. Aus der Lösung krystallisierten 1,20 g 2, 3-Dimethyl-pyridin-pikrat vom Smp. 178—182° aus. Durch Eindampfen der Mutterlauge konnten weitere 0,44 g vom Smp. 178° erhalten werden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt konstant, 183—184°. In der Literatur werden für 2,3-Dimethyl-pyridin-pikrat Schmelzpunkte von 183—188° angegeben⁵⁾. Für die Analyse wurde 20 Stunden bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

3,951 mg Subst. gaben 6,733 mg CO₂ und 1,271 mg H₂O

C ₁₃ H ₁₂ O ₇ N ₄	Ber. C 46,43	H 3,60%
	Gef. „ 46,51	„ 3,61%

Aus dem Pikrat wurde auf übliche Weise das Hydrochlorid hergestellt und in das Hexachloroplatinat vom Smp. 196° (aus Wasser) und das Tetrachloroaurat vom Smp. 164° (aus verdünnter Salzsäure) übergeführt. *Lipp* und *Widmann* geben für das

¹⁾ *A. Lipp*, A. **294**, 136 (1896); *A. Lipp* und *E. Widmann* B. **38**, 2471 (1905), A. **409**, 91 (1915).

²⁾ *A. Lipp* und *E. Widmann* B. **38**, 2280, 2475 (1905).

³⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. ⁴⁾ *A. Lipp*, A. **294**, 136 (1896).

⁵⁾ *A. Lipp* und *E. Widmann* A. **409**, 140 (1915), *J. Finkelstein* und *R. C. Elderfield*, J. Org. Chem. **4**, 365 (1939), *T. Eguchi*, Bull. chem. Soc. Japan **3**, 227 (1928), C. **1929**, I, 330, *A. H. Tracy* und *R. C. Elderfield*, J. Org. Chem. **6**, 63 (1941).

2,3-Dimethyl-pyridin-hexachloroplatinat den Smp. 195°, für das 2,3-Dimethyl-pyridin-tetrachloroaurat den Smp. 162—164° an.

Das Hexachloroplatinat wurde bei 105° 20 Stunden im Hochvakuum getrocknet und analysiert.

3,720 mg Subst. gaben	3,675 mg CO ₂ ,	1,066 mg H ₂ O	und	1,180 mg Pt
$C_{14}H_{20}N_2Cl_6Pt$	Ber. C 26,93	H 3,23	Pt 31,27%	
	Gef. „ 26,96	„ 3,21	„ 31,18%	

1-Methyl-3-äthyl-piperidin.

1,7 g 1-Methyl-3-acetyl-piperidin, 1,23 g Hydrazinhydrat und Natrium-methylat aus 0,33 g Natrium in 6,3 cm³ Methanol wurden 8 Stunden auf 170—180° im Einschlussrohr erhitzt, das Reaktionsprodukt vorsichtig mit 10 cm³ 50-proz. Schwefelsäure angesäuert, mit 5,1 g Kupfersulfat versetzt und das Hydrazin durch Einleiten von Wasserdampf zerstört. Die Base wurde auf bekannte Weise durch Destillation mit Wasserdampf, Aussalzen mit Kaliumcarbonat und Extraktion mit Äther isoliert. Bei der Destillation im Kragenkolben ging sie als farbloses Öl über; zur Identifizierung wurde das Pikrat hergestellt, das nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 133—134° schmolz. *Lipp* und *Widmann* geben für das 1-Methyl-3-äthyl-piperidin-pikrat den Smp. 133—134° an. Für die Analyse wurde im Hochvakuum 20 Stunden bei 70° getrocknet.

3,539 mg Subst. gaben	6,122 mg CO ₂	und	1,770 mg H ₂ O
$C_{14}H_{20}O_7N_4$	Ber. C 47,19	H 5,66%	
	Gef. „ 47,21	„ 5,60%	

Dehydrierungsversuche. 0,59 g 1-Methyl-3-äthyl-piperidin wurden mit 1,5 g Selen im Einschlussrohr 8 Stunden auf 300° erhitzt. Nach der Aufarbeitung erhielten wir 0,41 g eines basischen Produktes, dessen Pikrat bei 131° schmolz. Dieses gab mit 3-Äthyl-pyridin-pikrat eine Schmelzpunktserniedrigung von 35°, während die Mischprobe mit dem Pikrat der Ausgangsbasis bei 132° schmolz; das Ausgangsmaterial wurde demnach unverändert zurückgewonnen.

0,4 g 1-Methyl-3-äthyl-piperidin wurden nun mit 1 g Selen im Einschlussrohr 8 Stunden auf 350° erhitzt. Es resultierten 0,17 g Pyridinbase, die 310 mg eines Pikrates vom Smp. 121—122° ergab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol stieg der Schmelzpunkt auf 126°; das Produkt gab keine Schmelzpunktserniedrigung mit synthetischem 3-Äthyl-pyridin-pikrat vom Smp. 127°¹⁾.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁾ Vgl. z. B. *T. Ikeda* und *Cho-ko-Ashizawa*, *J. pharm. Soc. Japan* **61**, 42 (1941), C. 1941, II, 1626.